(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2002－213659
（P2002－213659A）
(43)公開日　平成14年７月31日(2002.7.31)

| (51)Int.Cl.⁷ | 識別記号 | FI | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|
| Ｆ１６Ｌ　11/11 | | Ｆ１６Ｌ　11/11 | ３Ｈ１１１ |
| Ｂ３２Ｂ　1/08 | | Ｂ３２Ｂ　1/08 | Ｂ　４Ｆ１００ |
| 27/28 | １０２ | 27/28 | １０２ |

審査請求　未請求　請求項の数４　ＯＬ　（全６頁）

(21)出願番号　特願2001－9819(P2001－9819)

(22)出願日　平成13年１月18日(2001.1.18)

(71)出願人　000241463
豊田合成株式会社
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑１番地

(72)発明者　山口　博
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑１番地　豊田合成株式会社内

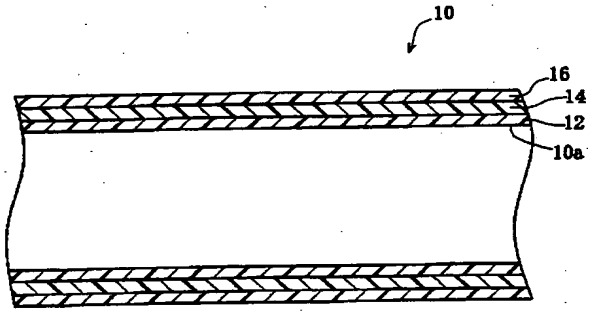
(72)発明者　亀田　宜暁
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑１番地　豊田合成株式会社内

(74)代理人　100096817
弁理士　五十嵐　孝雄　（外１名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　水素ホース

(57)【要約】
【課題】　水素ホース１０は、樹脂により軽量化および振動箇所における耐久性を図るとともに、耐水素透過性および耐水性に優れたものとすること。
【解決手段】　水素ホース１０は、流路１０ａに面し温度２０℃、湿度６５％のときの平衡吸水率が０．１％以下の第１樹脂材料から形成された内層１２と、内層上に積層されエチレンビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）から形成された中間層１４と、中間層１４上に積層され、温度２０℃、湿度６５％のときの平衡吸水率が０．７％以上の第２樹脂材料から形成された外層１６とを備えている。



【特許請求の範囲】
【請求項１】　内層、中間層および外層を備えた水素ホースにおいて、
中間層は、エチレンビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）から形成され、
内層は、平衡吸水率が中間層より小さい第１樹脂材料から形成され、
外層は、平衡吸水率が内層より大きい第２樹脂材料から形成されたことを特徴とする水素ホース。
【請求項２】　流路に面し、温度２０℃、湿度６５％のときの平衡吸水率が０．１％以下の第１樹脂材料から形成された内層と、
内層上に積層され、エチレンビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）から形成された中間層と、
中間層上に積層され、温度２０℃、湿度６５％のときの平衡吸水率が０．７～４．０％の第２樹脂材料から形成された外層と、
を備えたことを特徴とする水素ホース。
【請求項３】　請求項２の水素ホースにおいて、
第１樹脂材料は、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、オレフィン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＯ）のいずれかにより形成され、上記第２樹脂材料は、ポリアミド（ＰＡ）から形成されている水素ホース。
【請求項４】　請求項２または請求項３の水素ホースにおいて、
内層、中間層および外層は、蛇腹管を構成している水素ホース。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、水素ガスまたは水素を含んだ水を流すための樹脂製の水素ホースに関する。
【０００２】
【従来の技術】従来、この種の水素ガスの送給のために使用するホースとして、例えば、特開平９－１４５２８号公報の技術が知られている。図３は従来の技術にかかる水素ホース１００の一端側を示す断面図である。図３において、水素ホース１００は、口金１０１ａと一体的に形成されたスチール製の蛇腹管１０１と、蛇腹管１０１の外周表面に被覆された熱収縮性のＥＰＤＭゴム製のチューブ１０２と、チューブ１０２の外周表面に編組されたカーボン繊維からなる繊維ブレード層１０３とから構成されている。上記チューブ１０２および繊維ブレード層１０３は、かしめリング１０４により口金１０１ａの端部に締結されている。
【０００３】この水素ホース１００を製造するには、まず、口金１０１ａと蛇腹管１０１とからなる金属管を用意する。次に熱収縮前のチューブ（図示省略）を用意する。このとき、チューブの内径は、口金１０１ａの最大外径程度とする。このチューブを、口金１０１ａから挿通して蛇腹管１０１の外周表面に位置させる。その状態でチューブを加熱して熱収縮させ、チューブ１０２とする。続いて、カーボン繊維製の糸を用いて、チューブ１０２の外周表面に、ブレーダ機（図示省略）で編組することで繊維ブレード層１０３を形成する。水素ホース１００では、肉厚の薄い蛇腹管１０１により水素透過性および可撓性を高めるとともに、繊維ブレード層１０３により、大きな内圧に対して蛇腹管１０１の長手方向への変形を抑制している。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】しかし、水素ホース１００は、スチール製であるので、軽量化への支障となるだけでなく、燃料電池のポンプなどの振動箇所に使用した場合に金属疲労を生じて十分な耐久性を得ることができないという問題があった。また、水素ホースにおいて、水素と同時に水も流れる場合には、水がイオン化して酸性水となって流れるために、錆などに対する対策を講じる必要があり、コストアップを招く。
【０００５】これを解決する手段として、耐水素透過性に優れた樹脂材料、たとえば、エチレンビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）からホースを形成することも検討されている。しかし、ＥＶＯＨは、耐水性に劣るために、ホース内を水が流れる場合に、機械的強度の低下を招くとともに、耐水素透過性を劣化させるという問題があった。
【０００６】本発明は、上記従来の技術の問題を解決するものであり、樹脂により軽量化および振動箇所における耐久性を図るとともに、耐水素透過性および耐水性に優れた水素ホースを提供することを目的とする。
【０００７】
【課題を解決するための手段およびその作用・効果】上記課題を解決するためになされた本発明は、内層、中間層および外層を備えた水素ホースにおいて、中間層は、エチレンビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）から形成され、内層は、平衡吸水率が中間層より小さい第１樹脂材料から形成され、外層は、平衡吸水率が内層より大きい第２樹脂材料から形成されたことを特徴とする。
【０００８】本発明にかかる水素ホースは、耐水透過性に優れたＥＶＯＨから形成された中間層を有しているので、流路に流れる水素が外部に逃げるのを防止する。水素ホースは、内層、中間層および外層の３層とも樹脂材料で形成されているので、軽量であり、しかも振動に強く、耐久性に優れている。
【０００９】本発明の好適な態様として、流路に面し、温度２０℃、湿度６５％のときの平衡吸水率が０．１％以下の第１樹脂材料から形成された内層と、内層上に積層され、エチレンビニルアルコール共重合体（ＥＶＯＨ）から形成された中間層と、中間層上に積層され、温度２０℃、湿度６５％のときの平衡吸水率が０．７～４．０％の第２樹脂材料から形成された外層と、を備え

たことを特徴とする。

【００１０】内層は、平衡吸水率が中間層より小さい第１樹脂材料、例えば、温度２０℃、湿度６５％のときの平衡吸水率が０．１％以下の第１樹脂材料から形成されているので、流路を流れる流体により大きく膨潤したりすることがなく、中間層のＥＶＯＨが湿度の高い状態になるのを防ぐ。すなわち、内層は、ＥＶＯＨを水により膨潤させないで、耐水素透過性を劣化させるのを防止する。

【００１１】また、外層は、内層より平衡吸水率が大きい材料、例えば、温度２０℃、湿度６５％のときの平衡吸水率が０．７～４．０％の第２樹脂材料から形成されているので、ＥＶＯＨからなる中間層が膨潤した場合にも水分を速やかに吸収する。外層の水分は、該外層の表面から蒸発により逃がされる。

【００１２】したがって、中間層は、流路を流れる流体に対して内層により膨潤しないように保護され、水分を含んだときには外層へ速やかに移行するから、水分をたくさん含んだ状態になることがなく、耐水素透過性の低下や機械的強度の低下を生じることがない。

【００１３】また、外層は、ＥＶＯＨと異なった樹脂材料で形成できるので、他の機能、例えば、機械的強度の向上や、耐熱性などの他の機能を付加することができる。

【００１４】第１樹脂材料の好適な材料として、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、オレフィン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＯ）、フッ素系樹脂、スチロール系樹脂のいずれかを適用することができる。また、第２樹脂材料の好適な材料として、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン１１、ナイロン１２などのポリアミド（ＰＡ）、アセチルセルロース、フェノールなどの樹脂材料のいずれかを適用することができる。

【００１５】また、水素ホースとして、内層、中間層および外層を蛇腹管の積層体に適用することにより、曲げ箇所への使用を容易にし引き回し性を向上させるとともに、耐振動性を向上させることができ、さらに蛇腹管のように水分が除去し難い形状に対して一層耐水性を向上させることができる。

【００１６】

【発明の実施の形態】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の好適な実施例について説明する。

【００１７】図１は本発明の第１の実施の形態にかかる水素ホース１０を長手方向に切断した断面図である。図１において、水素ホース１０は、図示しない燃料電池装置のポンプに接続されるホースであり、３層に積層されることにより、フレキシブル性、耐圧性、耐水素透過性、耐水性および耐酸性を有するように形成されている。すなわち、水素ホース１０は、流路１０ａに面する内層１２と、中間層１４と、外層１６とを積層することにより構成されている。

【００１８】以下、水素ホース１０の各部の構成について説明する。

（１）　内層１２

内層１２は、耐水性に優れた第１樹脂材料から形成されている。第１樹脂材料として、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、オレフィン系熱可塑性エラストマー（ＴＰＯ）、フッ素系樹脂、スチロール系樹脂のいずれかを適用することができる。樹脂層の耐水性を、一定条件下（温度、湿度）における平衡吸水率により定義すると、第１樹脂材料は、温度２０℃、湿度６５％のときの平衡吸水率が０．１％以下に、好ましくは、０．００１～０．０１％に調製する。

【００１９】（２）　中間層１４

中間層１４は、耐水素透過性に優れたポリエチレンビニルアルコール（ＥＶＯＨ）から形成されている。ＥＶＯＨとして、湿度６５％のときの平衡吸水率が０．５～５．０％に調製したものを用いることができる。

【００２０】（３）　外層１６

外層１６は、含水特性に富んだ第２樹脂材料から形成されている。第２樹脂材料として、耐熱性に優れたポリアミド樹脂（ナイロン）、フッ素系樹脂、スチロール系樹脂などを用いることができる。外層１６の第２樹脂材料は、内層１２と同様に、平衡吸水率により定義すると、温度２０℃、湿度６５％のときの平衡吸水率が０．７～４．０％に、好ましくは、１．５～３．５％に調製したものを用いることができる。

【００２１】なお、内層１２と中間層１４との間、または中間層１４と外層１６との間には、各層の接合性を高めるために、接着剤や各層の樹脂材料をブレンドした接着層を設けてもよい。中間層１４と外層１６との間に接着剤を用いた場合には、中間層１４に含まれた水分を逃がすために透水性を備えていることが好ましい。

【００２２】水素ホース１０の各層の厚さも、フレキシブル性、耐圧性、耐水素透過性、耐水性などを考慮して定められており、たとえば、水素ホース１０の内径φを８～１６ｍｍ、肉厚ｔを０．５～２ｍｍとした場合において、内層１２が０．３～１ｍｍ、中間層１４が０．２～１ｍｍ、外層１６が０．３～１ｍｍの範囲に定める。

【００２３】水素ホース１０は、内層１２、中間層１４および外層１６を同時押出する方法、内層１２から順次積層する方法、中間層１４を形成した後に内層１２または外層１６をコーティングする方法により製造することができる。

【００２４】上記実施の形態にかかる水素ホース１０は、耐水素透過性に優れたＥＶＯＨから形成された中間層１４を有しているので、流路１０ａに流れる水素が外部に逃がす量をきわめて低減できる。

【００２５】水素ホースは、内層１２、中間層１４および外層１６の３層とも樹脂材料で形成されているので、

軽量であり、しかも振動に強く、耐久性に優れている。このような耐振動特性に優れているから、燃料電池装置における水素を供給するためのポンプに適用した場合には、振動を吸収し、金属パイプを用いた場合のように疲労による劣化を生じない。

【００２６】また、内層１２は、温度２０℃、湿度６５％のときの平衡吸水率が０．１％以下の第１樹脂材料、つまり耐水性に優れた樹脂材料から形成されているので、流路１０ａを流れる流体により膨潤する量がきわめて少なく、中間層１４が水分を多く含んだ状態になるのを防ぐ。すなわち、内層１２は、ＥＶＯＨの中間層１４が水により膨潤して耐水素透過性を劣化させるのを防止することができる。

【００２７】さらに、外層１６は、温度２０℃、湿度６５％のときの平衡吸水率が０．７％以上の第２樹脂材料、つまり、内層１２より吸水率に優れた樹脂材料から形成されているので、中間層１４中の水分が速やかに外層１６へ移行する。外層１６の水分は、該外層１６の表面から蒸発により逃がされる。

【００２８】したがって、中間層１４は、流路１０ａを流れる流体に対して内層１２により膨潤しないように保護され、水分量が多くなったときには、外層１６へ速やかに移行するから、水分をたくさん含んだ状態になることがなく、耐水素透過性の低下や機械的強度の低下を生じることがない。

【００２９】また、外層１６は、中間層１４と異なった樹脂材料で形成されているので、他の機能、例えば、機械的強度の向上や、耐熱性などの他の機能を付加することができる。

【００３０】ここで、水素ホース１０のガス透過量を測定するにあたり、水素ガスの代用として、Ｈｅガスを用い、以下の実験により測定した。Ｈｅは高分子素材を透過する際の透過量が水素の透過量と概ね同様の挙動を示すため、安全性と簡便性の観点からＨｅによる透過量測定を実施した。本実施の形態にかかる内層ＰＰ、中間層ＥＶＯＨ、外層ＰＡの水素ホース１０（実施例）と、ＥＶＯＨからなる中間層に接する内層および外層にＰＰを用いた比較例１と、外層を用いない内層ＰＰおよび中間層ＥＶＯＨからなる比較例２とを作成し、それらについて温度２０℃、Ｈｅ内圧１ａｔｍ、相対湿度６５％の条件下において、Ｈｅの透過量を調べた。まず、前述の条件下に２４ｈｒ以上調整した後、Ｈｅガスを封入し、透過量を測定した場合、実施例１および比較例１，２はいずれも０．５ｃｃ・ｃｍ／ｍ$^2$・２４ｈｒ・ａｔｍの透過量であったのに対し、各試料に水を流し、水滴が付着した状態で同様の測定を行なったところ、実施例１では、０．６ｃｃ・ｃｍ／ｍ$^2$・２４ｈｒ・ａｔｍであったのに対し、比較例１は、０．８ｃｃ・ｃｍ／ｍ$^2$・２４ｈｒ・ａｔｍ、また、比較例２は、１．０ｃｃ・ｃｍ／ｍ$^2$・２４ｈｒ・ａｔｍとなった。

【００３１】図２は第２の実施の形態にかかる水素ホース２０を説明する説明図である。第２の実施の形態は、水素ホース２０の一部を蛇腹部で形成した構成に特徴を有している。水素ホース２０は、蛇腹部２２を有するホース本体２１と、補強層としての網状袋体３０と、リング３４と、口金３６とを備えている。

【００３２】ホース本体２１は、谷部２２ａと山部２２ｂとを順次配列した蛇腹部２２と、この蛇腹部２２の両端のスリーブ２４とを一体に形成し、第１の実施の形態にかかる水素ホースと同じ積層体から形成されている。蛇腹部２２は、筒状管体を、図示しない金型の蛇腹形状の成形面に倣わせるようにブロー成形する方法や、転造などにより形成することができる。また、スリーブ２４は、蛇腹部２２の両端部からそれぞれ筒状に形成されている。

【００３３】上記網状袋体３０は、綾織りで形成されかつ両側に開口を有する袋状であり、蛇腹部２２を覆ったときに長手方向に引張り状態かつ伸び難い状態にて、つまり蛇腹部２２の山部２２ｂを押圧した状態で覆っている。網状袋体３０を織るための糸として、引張強度が強く、かつ剛性の高い、いわゆる腰の強いものが好ましく、例えば、１本または数本のモノフィラメントを合糸した補強糸を用いることができる。こうした補強糸の一例として、1本に１２６０デニールのポリアミド（ナイロン）糸と２本の５００デニールのポリエステル糸とを合糸したものを用いることができる。このような補強糸を用いて綾織りで網状袋体３０を形成すると、網状袋体３０を長手方向に圧縮したり引っ張ったりしても、補強糸自体は、伸び縮みすることがなく、補強糸同士のなす角度だけを変化させるので、円筒形状を保持したまま網状袋体３０の径を拡径したり縮径したりすることができる。

【００３４】網状袋体３０の両端部は、スリーブ２４の外周でリング３４，３４によりそれぞれ固定され、すなわち、スリーブ２４，２４の両側に口金３６，３６をそれぞれ挿入し、各スリーブ２４の上に網状袋体３０の端部を乗せて、リング３４により、かしめ固定されている。

【００３５】上記水素ホース２０の構成において、流路に水素ガスなどを通過させたときに、蛇腹部２２を膨張させる内圧が加わる。この内圧は、蛇腹部２２を拡径させるよりも、主に伸長させる力として作用する。このとき、網状袋体３０は、その両端でリング３４を介して蛇腹部２２に固定され、蛇腹部２２を長手方向に伸ばす力に対して大きな抵抗力を発揮する。

【００３６】次に、水素ホース２０を製造する工程について説明する。まず、３層のパリソンを成形した後に、パリソンをブロー成形や転造により蛇腹部２２の形状に賦形することによりホース本体２１を成形する。その後、網状袋体３０を拡径させてスリーブ２４から蛇腹部

２２に挿入する。そして、網状袋体３０を、長手方向に引き伸ばすことで縮径させて蛇腹部２２に密着させて外周を覆う。さらに、網状袋体３０の両端で、リング３４，３４をかしめることにより、スリーブ２４，２４に固定する。これにより、本実施の形態の水素ホース２０が得られる。

【００３７】上記水素ホース２０によれば、蛇腹部２２を有するホース本体２１を３層に形成することにより、耐水性、耐水素透過性などの第１の実施の形態と同様な特長を有するとともに、曲げ箇所への使用を容易にし引き回し性を向上させ、さらに蛇腹管のように水分が除去し難い形状につき一層耐水性を向上させることができる。

【００３８】なお、この発明は上記実施例に限られるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において種々の態様において実施することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の第１の実施の形態にかかる水素ホース１０を長手方向に切断した断面図である。

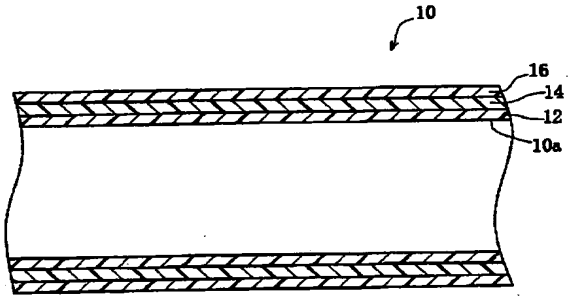
【図２】第２の実施の形態にかかる水素ホース２０を説明する説明図である。

【図３】従来の技術にかかる水素ホース１００の一端側を示す断面図である。

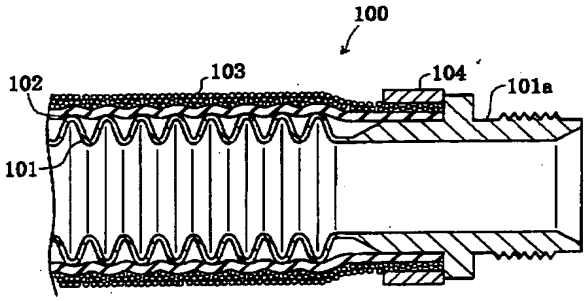
【符号の説明】

１０…水素ホース
１０ａ…流路
１２…内層
１４…中間層
１６…外層
２０…水素ホース
２１…ホース本体
２２…蛇腹部
２２ａ…谷部
２２ｂ…山部
２４…スリーブ
３０…網状袋体
３４…リング
３６…口金

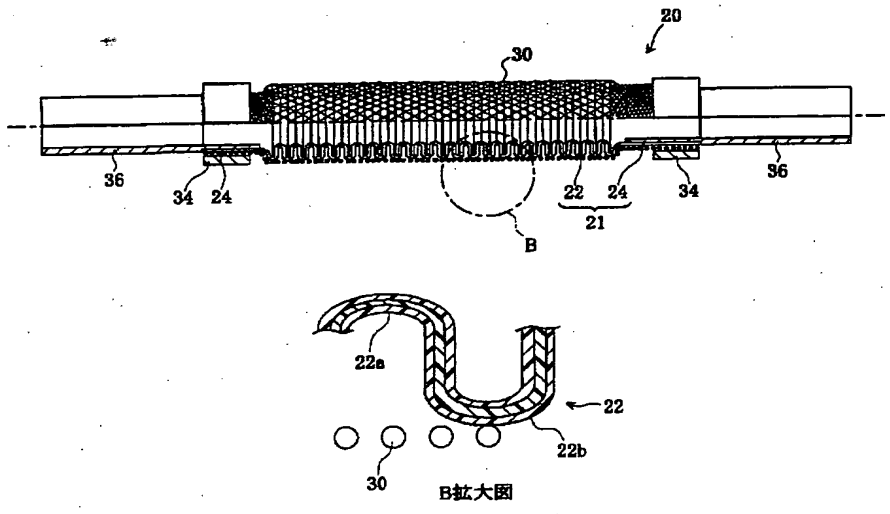
【図１】




【図３】




【図２】




BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

Fターム(参考) 3H111 AA02 BA15 BA25 BA34 CA47
CA53 CB04 CC13 CC19 DA07
DA26 DB02 EA06
4F100 AK01B AK01C AK03B AK04B
AK07B AK46C AK62B AK66B
AK69A AL09B BA03 BA07
BA10B BA10C BA15 DA11
DA13 GB31 GB90 JB07 JB16B
JD02 JD15B JD15C JL00
JL03